

REMARKS

The Examiner is thanked for his courtesies and suggestions in the final Office Action regarding amendment of Claims 4 and 7. Accordingly, Claims 4 and 7 have been amended in a manner approved by the Examiner. Support for the amendment of Claims 4 and 7 can be found in the Specification on page 6, lines 10-13. The present amendment is deemed not to introduce new matter. Claims 1-8 remain in the application.

Reconsideration is respectfully requested of the rejection of Claims 1-8 under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by Lamanna, et al.

As previously pointed out, the present invention relates to a cationic photocatalyst composition and a photocurable composition which can assure a sufficient open time after irradiation and enhance the adhesive strength after the cure. These goals are accomplished by using a cationic photocatalyst composition comprising a photosensitive onium salt having a low thermal catalytic activity in the approximate temperature range of 20-80°C, together with a compound either represented by Formula (1) in the claims or having, as a substituting group, a structure of formula (1).

Applicants unexpectedly discovered that when such a composition is used in combination with a cationically photopolymerizable compound and irradiated, the action of the compound represented by the Formula (1) not only insures a

sufficient open time after irradiation, but also results in the provision of a cured product which has been unexpectedly found to exhibit the same level of adhesion as those obtained by using conventional cationic photocatalysts. (See Specification, page 40, lines 11-24.)

This type of adhesive is especially advantageous where a sufficient open time is needed such as to allow easy joint operations before curing of the adhesive. Also, the adhesive of the present invention also provides sufficient adhesive strength after cure, as well as enhanced adhesion and durability. (See Specification, page 41.)

The Lamanna, et al. reference discloses photocurable compositions comprising cationic photoinitiators with fluorocarbon anions. The salts of the anions and cations described in Lamanna, et al. may be activated by radiation or by heat or may require two-stage activation involving radiation followed by heat. (Column 8, lines 58-60.) The Lamanna, et al. reaction may use a catalyst or initiator salt prepared by anion exchange or metathesis reactions by combining initiator or catalyst free acids or salts that contain conventional counter anions. Generally metathesis reactions can be carried out at temperature ranges from about -80°C to about 100°C . (Column 9, lines 13-21.)

In contrast, the composition of the present invention is activated not by thermal polymerization, but instead by photopolymerization. This is advantageous since it avoids thermal

polymerization during storage in areas where excessive temperatures may initiate polymerization while on the shelf. Accordingly, the onium salts of the present invention have low thermal catalytic activities as now set forth in Claims 1 and 7 herein.

As discussed above, the Lamanna, et al. reference describes energy sensitive salts which are activated by photo energy, thermal energy and the like. These salts have a particular fluorocarbon anion as a counter anion. However, the onium salts of the present invention have no fluorocarbon anion.

Importantly, there is no disclosure whatever in the Lamanna, et al. reference of onium salts having low thermal catalytic activity in the temperature range of 20°C to 80°C. In this connection, the Examiner's attention is directed to Lamanna, et al. which discloses in Example 5 (column 22 and 23) and Table 3 DSC data of curable compositions comprised of bisphenol A type epoxy resin (EPON 828), ethylene oxide chain-extended bisphenol A type polyols (SYN PAC 8024) and different benzocainium salts. In Table 3 there is presented DSC data of the curable composition containing each of three onium salts, i.e.

a) $[p\text{-H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{Me}][\text{Methide}]$, b) $[o\text{-H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{Me}][\text{Methide}]$, c) $[p\text{-H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{Me}][\text{Imide}]$ and d) $[o\text{-H}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{Me}][\text{Imide}]$.

As can be seen from Table 3, when salt a) is used, the heat of reaction is generated at a temperature of from 78°C, and the peak of heat generation is observed at 91°C. In case of salt b), the

heat of reaction is generated from 58°C, and its peak is reached at 80°C. In case of using the salt c), the heat of reaction is observed at 62°C and 87°C. In case of using the salt d), the heat of reaction is observed from 48°C, and the 1st peak is at 68°C.

On the basis of this clear and unambiguous disclosure of Lamanna, et al., it is respectfully submitted that those skilled in the art would readily understand that any of the onium salts shown in Table 3 of Lamanna, et al. have catalytic activity in a temperature range of not higher than 80°C.

Further, Lamanna, et al. describe in column 26, lines 55 to 57 that "The activity of this product was verified by adding it to cyclohexene oxide, which polymerized rapidly and exothermically". It is respectfully submitted that this test result provides additional evidence to those skilled in the art who would, with this reference before them, readily understand that at least the onium salt $\text{Cp}_2\text{FeC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ is catalytically activated at room temperature (20°C to 30°C).

Further, Lamanna, et al. show in Table 8 and column 28 that curable compositions using $\text{Cp}_2\text{FeN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or $\text{Cp}_2\text{FeC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ has a curing time of 82 or 39 seconds, respectively, at 80°C. The fact that these reactions occur in much short times means that the onium salts are catalytically activated at temperatures of no higher than 80°C.

Enclosed is a copy of an article entitled, "Curing of Epoxy Resins by Novel Sulfonium salts", Japan Adhesive Institute Vol. 28,

No. 7, pp 263 to 271 (1992). This article demonstrates that onium salts stable at high temperatures for a short period but having catalytic activity at the low temperature of about 40°C are well known in the art. Particularly, using the sulfonium salts 2a and 2b described in Table 1 of the article, mixture of the respective salts with phenyl glycidyl ether formed a gel after 4 and 20 hours, respectively, at a temperature of 40°C as illustrated in Table 3. This means that these salts have catalytic activity at 40°C.

On the other hand, Table 1 of this article disclosed that the melting points of the salts 2a and 2b are, respectively, 114°C to 116°C and 167°C to 168°C, and thus, these salts are stable for the short time period needed for measuring the melting point. In addition, although deterioration has partially occurred, such deterioration is not a problem, since the time period for measurement of the melting point is very short.

The foregoing article establishes that onium salts stable at high temperatures for a short time period but having catalytic activity at about 40°C for a longer time period were well known to the art before the date of the invention of Lamanna, et al.

The fact that onium salts can be synthesized at 20°C to 80°C does not mean that these salts have low catalytic activity at the temperature range of 20°C to 80°C. A low reaction activity with an epoxy resin is not directly related to the heat stability of the catalyst.

A chemical compound and its properties are inseparable. A

formula is not the compound or what is patented. Patentability does not therefore depend solely upon the similarity of the formula of the claimed compound to that of a prior art compound. In re Ward, 141 USPQ 227 (CCPA, 1964).

In the present case, the Lamanna, et al. reference fails to disclose photosensitive onium salts having low thermal catalytic activity in the approximate temperature range of 20°C to 80°C as now called for in the claims herein. This important property of the claimed composition is nowhere disclosed or even suggested by Lamanna, et al. On the contrary, a cationic photocatalyst composition containing a photosensitive onium salt having low catalytic activity in the approximate temperature range of 20°C to 80°C is found only in the present application, and constitutes an important element or aspect of the present invention. For these reasons, it is respectfully submitted that Lamanna, et al. does not disclose all of the claimed elements of the present invention. Therefore, the rejection fails, as a matter of law. Consequently, the Examiner would be justified in no longer maintaining this rejection. Withdrawal of the rejection is accordingly respectfully requested.

Reconsideration is respectfully requested of the rejection of Claims 1-8 under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Mahoney, et al. in view of Lamanna, et al.

The Lamanna, et al. reference is discussed above.

It is also noted that the Examiner recognized in the Office

Action dated December 12, 2001 that Mahoney, et al. does not expressly teach using onium salts in the organometallic initiator system. Since Lamanna, et al. fails to disclose a cationic photocatalyst composition having a photosensitive onium salt with low thermal catalytic activity in the approximate temperature range of 20°C to 80°C, it follows that the substitution of the initiator system of Lamanna, et al. in the composition taught by Mahoney, et al. would not yield the cationic photocatalyst composition of the present invention.

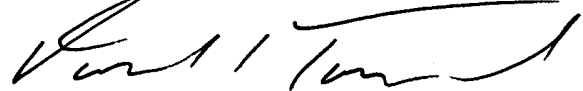
The mere fact that references can be combined does not render the resultant combination obvious unless the prior art also suggests the desirability of the combination. In re Fritch, 23 USPQ 2d 1780 (CAFC, 1992). Citing references that indicate that isolated elements and/or features recited in the claims are known is not a sufficient basis for concluding that the combination of claimed elements would have been obvious. Ex parte Hiyamizu, 10 USPQ 2d 1393 (BPAI, 1988).

In the present case, it is apparent that a combination of references cited relies upon isolated elements or features now called for in the claims herein. However, this is not a sufficient basis for concluding that the combination is obvious. For this reason, it is respectfully submitted that the rejection fails as a matter of law. Consequently, the Examiner would be warranted in no longer maintaining the rejection. Withdrawal of the rejection is accordingly respectfully requested.

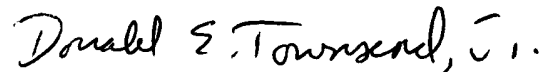
The application is now believed to be in condition for allowance and early action and allowance thereof is accordingly respectfully requested. If there is any reason why the application cannot be allowed at the present time, it is respectfully requested that the Examiner contact the undersigned at the number listed below to resolve any problems.

Respectfully submitted

TOWNSEND & BANTA



Donald E. Townsend
Reg. No. 22,069



Donald E. Townsend, Jr.
Reg. No. 43,198

TOWNSEND & BANTA
1225 Eye Street, N.W.
Suite 500, #50028
Washington, D.C. 20005
(202) 682-4727

Date: September 3, 2002

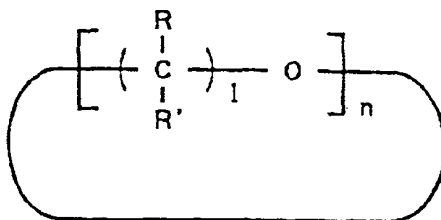
MARKED-UP VERSION OF AMENDED CLAIMS 4 and 7

Please substitute the following amended Claims 4 and 7 for the original Claims 4 and 7.

4. (Amended) A cationic photocatalyst composition comprising:

A. a photosensitive onium salt selected from the group consisting of aromatic diazonium salts, aromatic iodonium salts, and aromatic sulfonium salts [excluding an onium salt having a fluorocarbon anion which is an (a) imide anion having two highly fluorinated alkylsulfonyl, fluorinated arylsulfonyl, or perfluoroalkylsulfonyl groups, and combinations thereof, or (b) a methide anion having three highly fluorinated alkylsulfonyl, fluorinated arylsulfonyl, or perfluoroalkylsulfonyl groups, and combinations thereof], and

B. a compound either represented by formula (1) or having, as a substituting group, a structure of the following formula (1);



1

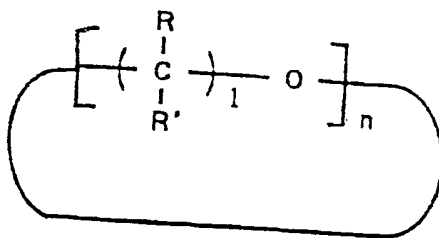
wherein R and R' are selected from hydrogen, halogen, saturated hydrocarbon groups, unsaturated hydrocarbon groups, substituting groups comprising any combination of elements such as

carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur; and l and n each is an integer of 2 or larger.

7. A cationic photocatalyst composition [compmrising] comprising:

A. a photosensitive onium salt having low thermal catalytic activities in the approximate temperature range of 20-80°C, said photosensitive onium salt being selected from the group consisting of aromatic diazonium salts, aromatic iodonium salts and aromatic sulfonium salts [excluding an onium salt having a fluorocarbon anion which is an (a) imide anion having two highly fluoronated alkyl sulfonyl, fluoronated arylsulfonyl, or perfluoroalkyl sulfonyl groups, and combinations thereof, or (b) a methide anion having three highly fluoronated alkylsulfonyl, fluorinated arylsulfonyl, or perfluoroalkylsulfonyl groups, and combinations thereof], and

B. a compound either represented by formula (1) or having, as a substituting group, a structure of the following formula (1);



1

wherein R and R' are selected from hydrogen, halogen,

saturated hydrocarbon groups, unsaturated hydrocarbon groups, substituting groups comprising any combination of elements such as carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur; and l and n each is an integer of 2 or larger.

< 論文 >

(受理: 平成4年4月6日)

新規スルホニウム塩によるエポキシ樹脂の硬化—
一熱および光潜在性硬化触媒による硬化—

濱津 富三男・高田 十志和・遠藤 剛*

要 旨

p-置換フェニルベンジルスルホニウム塩およびp-置換フェニルジメチルスルホニウム塩の熱および光潜在性硬化触媒としての性能を、エポキシ樹脂(ビスフェノールAジグリシジルエーテルと3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサニルボキシレート)を用いて評価した。

これらの触媒を用いてエポキシ樹脂の硬化反応を検討した結果、S上にフェニル構造をもつp-置換フェニルベンジルスルホニウム塩(2a)およびp-置換フェニルジメチルスルホニウム塩(1)より高い活性を示し、UV光照射下でも活性を示すことがわかった。しかしながら、これらのエポキシ樹脂との一液化組成物は室温での貯蔵安定性に乏しく、冷蔵庫下での保存が必要であることがわかった。

一方、p-置換フェニルベンジルスルホニウム塩(3a)、p-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム塩(3b)およびp-メトキシカルボニルフェニルジメチルスルホニウム塩(3c)は、1に比べ加熱条件下での活性は低かった。UV光照射下でも活性は低かったが、エポキシ樹脂の硬化が進行した。更に、3a~3cを用いた一液化組成物は暗所下で高い貯蔵安定性を示し、良好な熱および光潜在性硬化触媒として機能することがわかった。

1. 緒 言

室温、室内光など通常の条件下では重合を開始することなく加熱あるいはUV光照射など、ある特定の外部刺激によって始めて活性を示す潜在性触媒は工業的にも有効であり、実験にいくつもの潜在性触媒がすでにエポキシ樹脂の硬化触媒として使用されている¹⁻³⁾。エポキシ樹脂の硬化では、こうした潜在性触媒は主剤と一液化できるモノマーがあり、良好な特性をもつ触媒に対する期待は大きい。しかし、高い活性と潜在性をもつ触媒、すなわち、ほんのわずかな加熱で充分な硬化が可能で、しかも可使時間の長い熱潜在性硬化触媒は未だに少なく満足できるものはない。

一方、十数年前から省エネルギー、省資源、環境保全などの観点からUV硬化樹脂が注目され、イソキ、塗料、

* 東京工業大学化学研究所
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 〒227

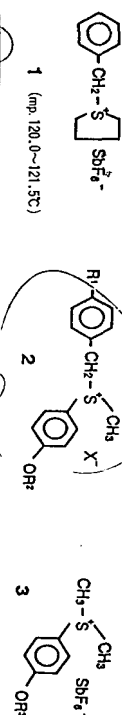
接着剤の分野で広く実用化されており、アクリレート系オリゴマーがその樹脂の主成分をなしている。ところが、

これらの樹脂には硬化時の収縮や空気中の酸素阻害の問題があり、その欠点を克服するため、近年はエポキシ樹脂そのものをUV硬化樹脂として用いることが検討されている。その意味でも高感度で光潜在性に優れたカチオン種を発生することが可能な光潜在性硬化触媒の開発が待望されている^{4,5-11)}。

我々は、熱潜在性触媒として機能するベンジルスルホニウム塩(1)^{3,12-14)}の活性の向上を目的として、S上にフェニル構造をもつベンジルスルホニウム塩(2a)を合成し、それを用いたエポキシ樹脂のモデル化合物であるフェニルグリシジルエーテル(以下、PGEと略す)の開環重合において、2aが1より高活性な熱潜在性触媒として機能することを明らかにした。また、その活性と構造の関係について検討するため、種々のベンジルスルホニウム塩(2)^{15,16)}およびジメチル

Table 1 Chemical structures of sulfonium salts and epoxy resins.

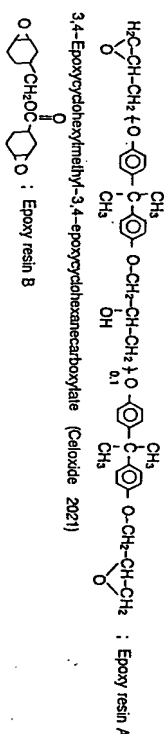
1) Sulfonium salts



	2a	2b	2c	2d	2e	2f
R ¹	H	H	H	H	CH ₃	NO ₂
X	SbF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻	SbF ₆ ⁻
mp (°C)	~114.0	138.0	115.0	72.0	138.5	167.0
	~116.0	~140.0	~117.0	~75.0	~139.0	~168.0

2) Epoxy resins

Bisphenol A DGE (Epilcol 828)



スルホニウム塩(3)^{18,19)}を合成し、それを用いてPGEの重合を行い、S上のベンジル基と芳香環の重要性を示した。

本報では、PGEを用いたモデル系で熱および光潜在性が確認されたスルホニウム塩をエポキシ樹脂用の硬化触媒として適用することを目的として、汎用の液状エポキシ樹脂を用いてスルホニウム塩(2, 3)の活性を評価する一方、一液化状態での貯蔵安定性ならびに得られる硬化物の基本物性を測定し、熱潜在性硬化触媒ならびに光潜在性硬化触媒としての有用性を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試料

スルホニウム塩は既報^{3,12,15-17)}に準じてp-置換フェニルベンジルスルホニウム塩またはp-置換フェニルジメチルスルホニウム塩として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂Aと略す)(分子量380, エピコート828, 油化シエールエポキシ品)および脂環式エポキシ樹脂(以下、エポキシ樹脂Bと略す)(分子量552, セロキサイド2021, タイセル化学工業品)を、また触媒溶液調製のための希釈剤としてPGE(試薬1級, キジダ化学品)およびプロピレノカーボネート(以下、PCと略す)(試薬特級, キジダ化学品)を用い

た。使用したスルホニウム塩およびエポキシ樹脂の構造をTable 1に示した。

2.2 ゲル化時間の測定

乳鉢にエポキシ樹脂A 97重量部とスルホニウム塩3重量部をとり、乳鉢で充分混合分散させ、30分真空脱気した。ガラス試験管GT-JIS型(日新科学製)を用いて、得られた不均一組成物の各温度におけるゲル化時間をJIS C2104に準じて測定した。いくつかのスルホニウム塩については、あらかじめPGEまたはPC(2重量部)にスルホニウム塩(1重量部)を室温で溶解した触媒溶液を加えて得られた均一な一液化組成物のゲル化時間を同様の方法で測定した。

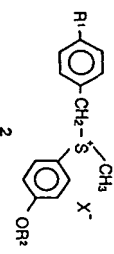
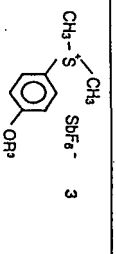
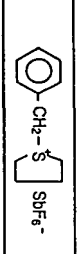
2.3 エポキシ樹脂組成物のDSC測定

エポキシ樹脂AまたはB 100重量部に対してPC 2重量部とスルホニウム塩1重量部を調製した触媒溶液1.5重量部を加えて得た組成物(10mg)を密閉式アルミパニにより、昇温速度10°C/minで熱分析計SSC-5000型(セイコー電子製)を用いてDSC測定した。

2.4 ポットライフの測定

PGE 12重量部とスルホニウム塩1重量部からなる触媒溶液をエポキシ樹脂A 88重量部に添加し得られるエポキシ樹脂組成物およびPC 2重量部とスルホニウム塩1重量部からなる触媒溶液をエポキシ樹脂B 100重量部

Table 2 Gelation time of heterogeneous epoxy compositions with various sulfonium salts by thermal curing.

Sulfonium salt	Gelation time (sec)					
	Temperature (°C)	80	100	120	150	180
 2	2a: R ¹ -H, R ² -H, X=SbF ₆ ⁻	>1800	480	70	8	1
	2b: R ¹ -H, R ² -H, X=PF ₆ ⁻			>1000	170	20
	2c: R ¹ -H, R ² -CH ₃ CO, X=SbF ₆ ⁻	170	63	27	2	1
	2d: R ¹ -H, R ² -CH ₃ CO, X=PF ₆ ⁻	117	25	6	1	
 3	2e: R ¹ -CH ₃ , R ² -H, X=SbF ₆ ⁻	1200	250	55	4	1
	2f: R ¹ -NO ₂ , R ² -H, X=SbF ₆ ⁻	>1800	390	48	17	
	3a: R ¹ -H				>1800	195
	3b: R ¹ -CH ₃ CO			>1800	510	125
 1	3c: R ¹ -CH ₃ CO			>1800	270	70
				>1800	170	45

Composition: Epoxy resin A / Sulfonium salt = 97 / 3

に添加し得られるエポキシ樹脂組成物を暗所下、所定温度で保存し、一定保存時間ごとに粘度を測定した。粘度は、B型粘度計 BL 型 (トキメック製) を用いて25℃で測定した。

2.5 硬化物の物性測定

2.5.1 硬化成形

PGE 2 重量部とスルホニウム塩 1 重量部からなる触媒溶液をエポキシ樹脂 A に所定量添加して得られる組成物を室温で30分真空脱気し、所定温度に加熱された金型へ流し込み、卓上プレス EH 型 (東洋精機製作所製) で所定の温度と時間で硬化させ、100mm×10mm×4mmの硬化物テストピースを作製した。

2.5.2 硬度

硬化物の硬度をロッキング式硬度計 DRH-M 型 (東洋精機製作所製) を用いて、M スケール (圧子φ: 3.50mm 径の鋼球使用) での硬度測定を行った。

2.5.3 曲げ強度および曲げ弾性率

JIS K6911 に準じて、硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率を曲げ強度試験機 ストログラフ M-2 型 (東洋精機製作所製) を用いて測定した。

2.5.4 吸水率

JIS K6911 に準じて、硬化物を純水で満たした試験管に入れ、23℃に設定された恒温水槽に24時間つけ、試験前後の重量差から求めた。

2.6 光硬化エネルギーの測定

エポキシ樹脂 B100 重量部に封入スルホニウム塩と PC を用いて調製した触媒溶液 (スルホニウム塩/PC = 1/2) 4.5 重量部を加えて得られた組成物を硬質塩化板上にスピンコーターで約 5 μm になるように塗布した。これを 80W/cm (2 KW) の高圧水銀灯を 1 灯 (水銀灯と板の距離は 8 cm) 備えた OS ニコンベア型紫外線照射装置 ASE-20 型 (日本電池製) を用いて UV 照射し、塗布のクマックがなくなるまでの照射量 (mJ/cm²) を測定した。

3. 結果および考察

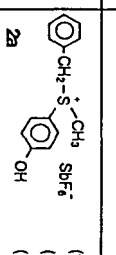
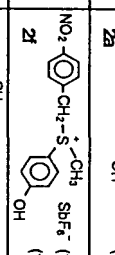
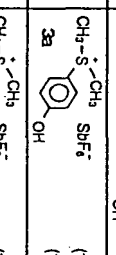
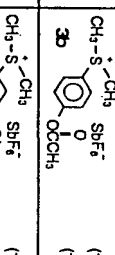
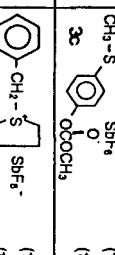
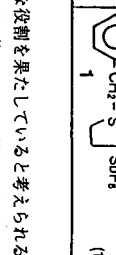
3.1 熱硬化性硬化触媒としての評価

3.1.1 ゲル化時間

まず、各スルホニウム塩の加熱条件下での触媒活性を評価するため、3 重量%のスルホニウム塩を含むエポキシ樹脂 A 組成物のゲル化時間を測定した。結果を Table 2 に示した。

この結果から S 上にフェニル構造をもつベンジルメチルスルホニウム塩 (2a) は 1 に比べ相当高活性であるが、ベンジル基の代わりにメチル基を導入したジメチルスルホニウム塩 (3a) は、2a よりもかなり活性が低かった。従って、スルホニウム塩の熱硬化触媒としての活性には S 上にベンジル基とフェニル構造の

Table 3 Gelation time of homogeneous epoxy compositions with various sulfonium salts by thermal curing.

Epoxy resin	Composition (weight ratio)		Gelation time (sec) / Temperature (°C)							
	Sulfonium salt	Diluent	100	120	130	150	180	190	200	
A (97) B (100)	 2a	PGE (2)		115	45	13	3			
		PC (2)		225	90	28				
A (100) B (100)	 2f	PC (2)	50	15	8					
		PC (2)	205	44	25	7				
A (100) B (100)	 3a	PC (2)				140				
		PC (2)				146	22	14		
A (100) B (100)	 3b	PC (2)				230				
		PC (2)				71	13	8		
A (100) B (100)	 3c	PC (2)				200				
		PC (2)				49	9	6		
A (100) B (100)	 1	PC (2)				330	75	43		
		PC (2)				135	65	20		

存在が重要な役割を果たしていると考えられる。2a の活性は、ベンジル基のベンゼン環上に電子供与性基の導入あるいはフェニル構造部への電子吸引性基の導入によって高くなることが、2a と 2e、2f および 2a と 2c、2d のゲル化時間の比較により示唆される。

これらの置換基効果から、この系においてはエポキシ樹脂の硬化反応の引き金となるカチオン種はベンジルカチオンであると考えられる。このベンジルカチオンは、S_N1 的に発生すると考えられるため、活性は発生するベンジルカチオンを安定化するため程高くなる。この結果はモザイク化合物である PGE を用いた場合と同様である¹⁾。また、2a と 2b の比較から対アニオンは、より求核性の低い SbF₆⁻ の場合に高い活性を示した。この対アニオン依存性も PGE の単独重合の場合の結果と一致している。

一方、PGE を用いた実験で 3a の芳香環上へ電子吸引性基の導入 (3b、3c) で触媒活性の向上がみられたが、エポキシ樹脂 A を用いた場合にも同様の効果が認められ、3c の活性は 1 にほぼ匹敵するものであった。ところで、この試験に用いた組成物中の触媒は、室温では溶解しておらず、不均一な分散状態であり、ゲル化

状態においても完全に溶解しないスルホニウム塩もあった。液状エポキシ樹脂を主剤とする熱硬化性硬化触媒を用いた組成物を調製する場合においては加熱することなく、室温でたやすく均一組成物にできることが要求される。そこで、次にいくつかのスルホニウム塩についてあらかじめスルホニウム塩を反応性希釈剤である PC または PGE に室温で溶解させ、この触媒溶液をエポキシ樹脂 A または B に加えることによって均一な組成物を得、そのゲル化試験を行った (Table 3)。

一般にエポキシ樹脂 A よりもエポキシ樹脂 B の方が低い温度で硬化させることが可能であるとされているが、この場合もどこのスルホニウム塩においても同一温度ではエポキシ樹脂 B の方が短時間でゲル化を引き起こした。例えば、2a と PC からなる触媒溶液およびエポキシ樹脂 A または B を含む組成物の 120℃におけるゲル化時間は、それぞれ 225 秒、15 秒でエポキシ樹脂 B の方が 5 倍速くゲル化した。ゲル化時間を基準としたスルホニウム塩の活性の順は先の不均一系の場合と同じで 2a > 2f > 1 > 3c > 3b > 3a であった。なお、この均一組成物による試験の方が先の不均一系の場合において用いた触媒量より少ないため、同一温度においてはいずれも長いゲル化時

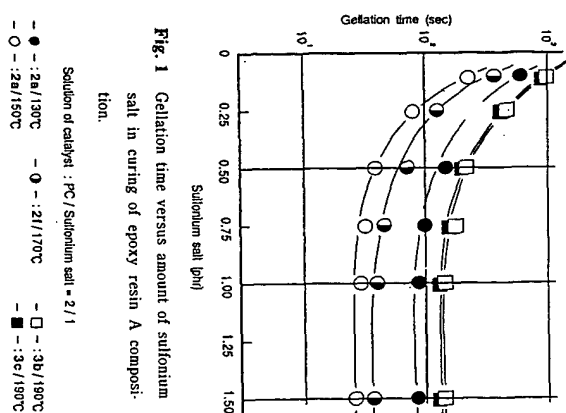


Fig. 1 Gelation time versus amount of sulfonium salt in curing of epoxy resin A composition.

Sulfonium salt : PC / Sulfonium salt = 2 / 1
 -●- : 120/130°C -○- : 170°C -□- : 170°C -■- : 180°C
 -○- : 120/130°C -○- : 170°C -■- : 180°C

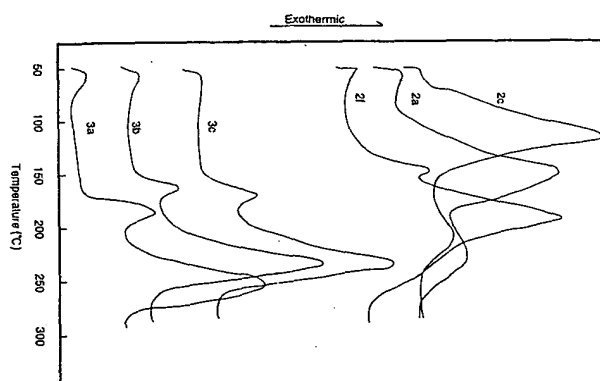


Fig. 2 DSC curves of compositions of epoxy resin A with sulfonium salts.

Composition: Epoxy resin A / PC / Sulfonium salt = 100 / 1 / 0.5
 Scan speed: 10°C / min

3.1.2 触媒量の影響
 本スルホニウム塩は、重合反応タイプのアミン系あるいは酸無水物硬化剤と異なる触媒であるために、硬化に必要な当量は存在せず、わずかな量でエポキシ環の開環反応を引き起こし、硬化させることが可能である。そこで、2a, 2b, 3bおよび3cをPCで溶解した触媒溶液(スルホニウム塩/PC=1/2)をエポキシ樹脂A 100重量部に封入してスルホニウム塩が0.1~1.5重量部になるように調整した組成物のゲル化時間を所定温度で測定した (Fig. 1)。

その結果、いずれのスルホニウム塩も0.75phr以上では、ほぼ一定のゲル化時間を示したが、0.75phr以下では急激にゲル化に要する時間は長くなり、0.1phrのゲル化時間は1 phrのゲル化時間の6~9倍であった。また、この曲線からもジメチルスルホニウム塩 (2a, 3c) に比べ、ベンジルメチルスルホニウム塩 (2b, 3b) の方が高活性であることが明らかであり、2aは1 phr以下の触媒量でエポキシ樹脂を素早く硬化させることが可能であると考えられる。

3.1.3 熱活性と硬化開始温度の評価

熱活性と硬化開始温度の重要なポイントとなる潜在性の評価と実際にエポキシ樹脂を硬化成形するに必要な最適温度の推定のため、エポキシ樹脂AおよびB 100重量部に封入してスルホニウム塩のPC溶液 (PC/スルホニウム塩

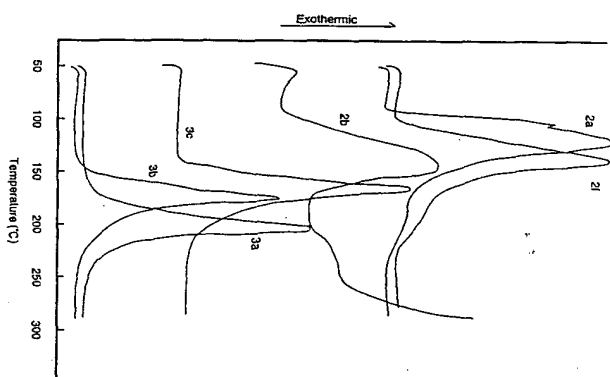


Fig. 3 DSC curves of compositions of epoxy resin B with sulfonium salts.

Composition: Epoxy resin B / PC / Sulfonium salt = 100 / 1 / 0.5
 Scan speed: 10°C / min

Table 4 DSC analyses of mixtures of epoxy resins and sulfonium salts.

Epoxy resin	Sulfonium salt	Ts (°C)	Tp (°C)	Tg (°C)
A	2a	88	146	266
	2f	96	192	276
	3a	146	251	283
	3b	140	235	271
	3c	142	233	271
	2b	89	123	289
B	2b	89	144	—
	2f	100	140	289
	3a	149	197	249
	3b	133	175	237
	3c	132	170	231

a) Epoxy resin / PC / Sulfonium salt = 100 / 1 / 0.5

b) Exothermic reaction didn't terminate below 300°C.

140°C以上、またエポキシ樹脂Bでは約120°C以上の加熱が適当と考えられる。

3.1.4 硬化物の諸特性

既報のPGEを用いた活性評価¹⁵⁻²⁰⁾や本報のゲル化時間およびDSC測定の結果から、最も高活性でしかも一液化状態での貯蔵安定性が期待される触媒は2aである。そこで、2aとPGEからなる触媒溶液をエポキシ樹脂Aに加えて得られる組成物を種々の条件で硬化成形し、得られた硬化物の硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、吸水率を測定した (Table 5)。

その結果、2aを1重量%用いた組成物を110°C、0.5hで硬化させて得られた硬化物は曲げ弾性率がやや小さく、また吸水率も他に比べ大きい値を示したことから、硬化時間の不足による硬化物中の未反応エポキシ基の存在が考えられる。一方、130°C、0.5hや170°C、3hでの硬化により得られた硬化物は、測定された諸特性においてはほぼ同じ値を示し、良好な硬化物が得られた。また、2aを1.5重量%用いた組成物の130°C、0.5hでの硬化による硬化物では吸水率が最も小さいが曲げ強度が小さくもろい硬化物を与えた。更に、硬化物も茶色を呈したため、この条件での硬化は適していないことがわかった。

一方、2aを0.4重量%用いた組成物では、ある程度の硬化時間を必要とし、150°C、2h以上で良好な硬化物を与えた。なお、比較のため、熱活性と硬化開始温度として上市されているCP-66 (旭電化工業) を用いてエポキシ樹脂Aを硬化させた結果、2aを1重量%用いた組成物を130°C、0.5hで硬化させて得られる硬化物と同程度の物性を得るには、200°C、3hの硬化が必要であることがわかり、2aはCP-66より相当活性が高いことが確認された。

3.1.5 貯蔵安定性

高活性、高活性の他にもうひとつの重要な熱活性と硬化触媒の特性は、主剤と一液化状態にした組成物の貯蔵安定性 (ポットライフ) である。フエノール部のp位水酸基の代わりにアセトキシ基やメトキシカルボニルオキシ基をもつベンジルメチルスルホニウム塩 (2c, 2d) やベンジル基ベンゼン環のp位にメチル基をもつ2aはPGEの重合結果から40°C以下でも重合を開始することがすでに確認されており^{16,17)}、貯蔵安定性に乏しいと考えられる。ところで、これまで述べてきたようにベンジルメチルスルホニウム塩 (2a) は高活性で、かつ高潜在性を有することが確認されたが、ジメチルスルホニウム塩 (3a, 3b, 3c) も2a以上に高い貯蔵安定性をもつと期待される。そこでエポキシ樹脂AおよびBを主剤とする一液化組成物を暗所下、一定温度で保存し、一定時間ごとの粘度を25°Cで測定し、粘度変化から貯蔵安

Table 5 Properties of cured epoxy resins.

Composition (weight ratio)	Curing condition		Hardness (M)	Flexural strength (kgf/cm ²)	Flexural modulus (kgf/cm ²)	Water absorption ratio (%)
	Temp. (°C)	Time (h)				
PGE 2a	Epoxy resin A					
3.0	15	85.5	130	0.5	103	5.0
2.0	1.0	97.0	110	0.5	96	8.3
			120	0.5	102	8.8
			130	0.5	106	8.9
			100	0.5	96	10.6
			120	0.5	97	5.4
			170	0.5	106	8.9
0.8	0.4	98.8	140	0.5	83	—
			150	0.5	102	5.6
			170	0.5	106	5.6
CP-66 ^{a)}	1.5	98.5	150	0.5	78	—
			200	0.5	107	8.4
						301
						0.18
						0.23

a) Could not break
b) Thermally latent catalyst manufactured by Asahi Denka Kogyo K. K.

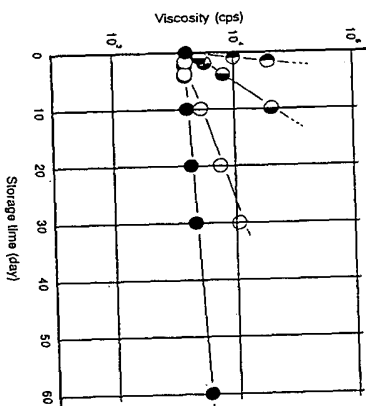


Fig. 4 Storage stability of composition of epoxy resin A with 2a at various temperatures.
Composition: Epoxy resin A/PC/2a = 100/2/1
Viscosity: Measured at 25°C
—●—: 10°C
—○—: 20°C
—■—: 30°C
—□—: 40°C

以上のように、ベンジルスルホニウム塩 (2a) は限定された保存温度 (20°C以下) で、またジメチルスルホニウム塩 (3) は40°Cでも実用的なポットライフをもち、工業的に有用な熱潜在性硬化剤として機能することが確認された。

3.2 光潜在性硬化剤としての評価
本スルホニウム塩は、熱潜在性硬化剤として機能することだけでなく、UV照射によりカチオン種を発生し、PGE重合を開始することのできる光潜在性硬化剤で

あることをすでに報告した¹³⁻²⁰⁾。そこで、紫外線硬化のビームとして有効であるエポキシ樹脂Bに各スルホニウム塩を加えて得られた組成物を硬質塩ビ板上へ塗布し、これに高圧水銀灯によるUV照射を行い、塗膜の硬化に要する照射量をわずかに硬化エネルギーを測定した。その結果 (Table 7)。ベンジルスルホニウム塩 (2) は、すでに光潜在性

Table 6 Storage stability of epoxy compositions with sulfonium salts at 40°C.

Epoxy resin	Storage time (day)	Viscosity (cps) at 25°C				
		2a	2b	3a	3b	3c
A	1	4100	4100	4100	4100	4100
	2	10000	4600	4100	4100	4100
	4	16500	5100	4100	4100	4100
	10	21000	7900	4100	4100	4200
	20	21000	4100	4100	4400	4100
	30	4100	4100	4100	5000	4100
	40	4200	4200	4300	5500	4100
	50	4300	4300	4300	5500	4100
	60	4300	4300	4300	5500	4100
	70	4300	4300	4300	5500	4100
B	1	230	230	230	230	230
	2	230	230	230	230	230
	4	230	230	230	230	230
	10	230	230	230	230	230
	20	230	230	230	230	230
	30	230	230	230	230	230
	40	230	230	230	230	230
	50	230	230	230	230	230
	60	230	230	230	230	230
	70	230	230	230	230	230

Composition: Epoxy resin A/PC/2a/Sulfonium salt = 100/1/1/1
a) Stored in the dark

Table 7 Curing energy required for epoxy resin B compositions with sulfonium salts by photoradiation.

Composition (weight ratio)	Sulfonium salt	PC	Epoxy resin B	Energy (mJ/cm ²)
2a / 1.5	3	100	138	
2b / 1.5	3	100	34	
3a / 1.5	3	100	195	
3b / 1.5	3	100	277	
SP-170 ^{a)} / 3		100	34	

a) Photocatalyst manufactured by Asahi Denka Kogyo K. K.

在性硬化剤として上市されているSP-170 (旭電化工業品) と同様の高い活性を示すことがわかった。また、他のスルホニウム塩も、2aに比べ活性は低いものの、UV照射により塗膜を硬化させ、その活性の順は2a>3a>3bであった。ただし、先の貯蔵安定性の項で述べたように、2aや2bをエポキシ樹脂Bに加えた組成物はポットライフに乏しいため、一液化組成物の保存は暗所下、かなり低温で行う必要があると考えられる。

一方、3a, 3bを用いた組成物は暗所下、40°Cの保存でもポットライフが長くなり、エポキシ樹脂に対して熱および光潜在性硬化剤として機能することが明らかとなった。なお、この2つの特異な活性は350-385nmにシフト

ターとして存在するUV吸収に基づくものであり²⁰⁾、2aは高圧水銀灯のi線 (365nmの輝線) により効果的にカチオン種を発生するものと考えられる。

4. 結 言

以上のように、S上にはフェニル構造をもつベンジルあるいはp-ニトロベンジルスルホニウム塩 (2a, 2b) およびジメチルスルホニウム塩 (3a-3c) は、エポキシ樹脂用の熱潜在性硬化剤として機能するばかりでなく、光潜在性硬化剤として機能することが明らかとなり、これまでにないユニークなカチオン発生剤として応用できると考えられる。更に、高い活性をもつベンジルスルホニウム塩 (2a, 2b, 2c) は一液化のメリットは期待できないものの室温-40°C付近での硬化反応が可能であり、吸湿性がなく安定な組成物や結晶のため、カチオン型硬化剤として有用であると考えられる。なお、2a, 2bを含むエポキシ樹脂組成物はポットライフに乏しいため、現在、その改善を種々検討中である。

謝辞 本稿の発表を許可された三新化学工業株式会社東道氏ならびに日本化学工業株式会社、実験に協力していただいた三新化学工業株式会社東道氏ならびに日本化学工業株式会社に感謝致します。

文 献

- 1) 室井宗一, 石村秀一, 高分子加工, 36 (6) 278 (1987).
- 2) 竹内光二, 産業技術研究会講演会資料 (1989).
- 3) K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, and T. Endo, Appl. Polym. Sci., 32 5727 (1986).
- 4) 西原昭雄, プラスチックス, 38 (4), 101 (1987).
- 5) 福岡正行, 山村英夫, コーテイング時報, No. 183 (1989).
- 6) 森尾和彦, 土屋 浩, 遠藤 剛, 機能材料, 10月号 5 (1985).
- 7) 川島健作, プラスチックス, 6, 15号, 5 (1987).
- 8) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 977 (1979).
- 9) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 2877 (1979).
- 10) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1021 (1980).
- 11) S. I. Schlessinger, photog. Sci. Eng., 18, 387 (1974).
- 12) T. Endo and H. Ueno, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 23, 359 (1985).
- 13) T. Endo and H. Arita, Makromol. Chem. Rapid Commun., 6, 137 (1985).
- 14) 遠藤剛, 日本接着協会誌, 22 (8), 437 (1986).

- (15) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 29, 1675 (1991).
 濱津富三男, 赤司澄夫, 小泉達也, 高田十志和, 遠藤剛, 第40回高分子学会講演要旨集, 40 (2), 327 (1991).
 (16) F. Hamazu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 29, 1845 (1991).
 濱津富三男, 赤司澄夫, 小泉達也, 高田十志和, 遠藤剛, 第40回高分子学会講演要旨集, 40 (6), 1706 (1991).
 (17) 濱津富三男, 赤司澄夫, 小泉達也, 高田十志和, 遠藤剛, 第39回高分子学会講演要旨集, 39 (2), 1526 (1990).
 濱津富三男, 赤司澄夫, 小泉達也, 高田十志和, 遠藤剛, 第39回高分子学会講演要旨集, 39 (6), 1526 (1990).

Curing of Epoxy Resins by Novel Sulfonium Salts —Curing with Thermally and Photo Latent Catalyst—

Fumio HAMAZU*, Toshikazu TAKATA*, and Takeshi ENDO*

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan.

Abstract

p-Substituted phenyl benzyl sulfonium salts and *p*-substituted phenyl dimethyl sulfonium salts were evaluated as thermally and photo latent curing catalysts using epoxy resins (bisphenol A diglycidyl ether and 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate). In the thermal curing of the epoxy resins, *p*-hydroxyphenyl benzyl methyl sulfonium salt (2a) and *p*-hydroxyphenyl *p*-nitrobenzyl methyl sulfonium salt (2f), which bear phenol structure on their sulfur atoms, were more active than benzyl tetramethylenesulfonium salt (1). Furthermore, these sulfonium salts served as photo curing catalysts for the epoxy resins under UV irradiation. However, the epoxy compositions with them showed low storage stability at room temperature, indicating storage of them to be kept cold in the dark. On the other hand, *p*-hydroxyphenyl dimethyl sulfonium salt (3a), *p*-acetoxyphenyl dimethyl sulfonium salt (3b), and *p*-methoxycarbonyloxyphenyl dimethyl sulfonium salt (3c) were less active than 1 in the thermal curing of the epoxy resins. These sulfonium salts were also effective photo curing catalysts for the epoxy resins under UV irradiation. The epoxy compositions containing 3a–3c had long storage stabilities in the dark, and therefore dimethyl sulfonium salts (3) serve as excellent thermally and photo latent curing catalysts.

(Received: April 6, 1992)

<論文>

(受理: 平成4年4月30日)

エポキシ樹脂塗膜の内部応力におよぼす網目鎖の充填の影響

越智 光一・小寺 一弘*

要 旨

骨格部の嵩高さの異なるエポキシ樹脂と硬化剤から硬化塗膜を調製し, その内部応力に及ぼす網目鎖の充填密度の影響を検討すると共に, 硬化物の膨張係数や弾性率と内部応力の関係を明らかにしようとした。エポキシ樹脂と硬化剤の嵩高さが減少するのによって硬化物の比体積は低下した。この比体積の増加にもなると, 硬化物のガラス転移領域の膨張係数は低下し, 弾性率は増加した。これは膨張係数や弾性率が網目鎖の充填密度に依存することを示すものと考えられる。塗膜の内部応力は, 主にガラス転移領域での塗膜の冷却収縮が被塗布体との接着によって抑制されることによって発生した。塗膜の内部応力は硬化物のガラス転移領域での線膨張係数と弾性率を用いて定量的に記述できることが示された。

1. 緒 言

エポキシ樹脂は接着性や耐薬性に優れているため, 接着や保護などを目的に塗膜として広い工業分野で用いられている。しかし, エポキシ樹脂は硬化過程やその後の冷却過程で収縮しかなりの内部応力を発生する¹⁻⁴⁾。この内部応力はエポキシ樹脂塗膜の接着力を低下させ, しわや歪の発生の原因となったり, 場合によっては亀裂や剥離の誘因となると考えられている。このため, エポキシ樹脂塗膜の収縮や内部応力については早くから研究が行われ, 内部応力に及ぼす溶剤の蒸発⁵⁾や膜厚^{6, 7)}の影響その他, 雰囲気温度や湿度^{8, 9)}の影響などが報告されている。我々もこれまで, エポキシ樹脂硬化塗膜の内部応力に及ぼす硬化条件^{10, 11)}の影響その他, 紫外線硬化型エポキシ樹脂塗膜の内部応力とその厚み方向の応力分布について報告した¹²⁾。

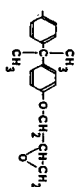
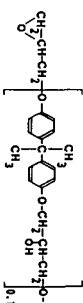
一方, 我々の研究室ではこれまでエポキシ樹脂の骨格構造が硬化物の内部応力に及ぼす影響を検討してきた¹³⁻¹⁵⁾。その結果, ナフタレン骨格を持つ樹脂系¹³⁾では硬化物の線膨張係数の低下により, 内部応力を低下できることを報告した。同時にこの膨張係数の低下が平面構造を持つナフタレン環の密な充填に起因すると考えられることを提案した。

そこで, 本報告ではよりコンパクトな骨格構造を持つ

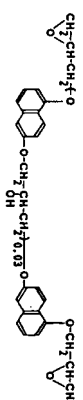
エポキシ樹脂と硬化剤からなる硬化物をもちいて網目鎖の嵩高さと充填密度の関連を検討し, それが硬化物の弾性率や膨張係数におよぼす影響を明らかにしようとした。同時におよび塗膜の内部応力をレーザ変位計を用いて測定し¹²⁾, 塗膜の膨張係数や弾性率が内部応力におよぼす影響を検討した。

2. 実 験

試料エポキシ樹脂には液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量: 190 ±5, Epikote 828)



ナフタレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量: ca. 139, EPICLON HP-4032DP)



* 関西大学工学部
 吹田市山手町3-3-35 〒564